

Composition for preparing stable water-in-oil emulsions, especially for cosmetic or pharmaceutical use

Patent Number : DE19828081

International patents classification : A61K-007/00 B01F-003/08 B01F-017/00 A61K-007/42 A61K-007/48 A61K-009/107 B01F-017/34

• Abstract :

DE19828081 A NOVELTY - Composition for preparing water-in-oil (w/o) emulsions comprises:

- (a) a polyol poly-12-hydroxystearate,
- (b) a polyol ester,
- (c) a citrate ester,
- (d) a wax and
- (e) a metal soap.

USE - The composition can be used to prepare w/o emulsions, especially cosmetic or pharmaceutical emulsions, e.g. creams, lotions or ointments.

ADVANTAGE - The composition yields viscosity- and storage-stable w/o emulsions, irrespective of the polarity of the oil phase. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19828081 A1 19991230 DW2000-19 A61K-007/00 10p *
AP: 1998DE-1028081 19980624

WO9967016

A1 19991229 DW2000-19 B01F-017/00 Ger AP:

1999WO-EP04123 19990615 DSNW: JP PL US DSRW: AT BE CH CY DE DK
ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE19828081 C2 20000810 DW2000-39 A61K-007/00 AP: 1998DE-1028081
19980624

EP1096993 A1 20010509 DW2001-28 B01F-017/00 Ger FD: Based on
WO9967016 AP: 1999EP-0929215 19990615; 1999WO-EP04123 19990615 DSR:
DE ES FR IT

JP2002518170 W 20020625 DW2002-43 B01F-017/00 31p FD: Based on
WO9967016 AP: 1999WO-EP04123 19990615; 2000JP-0555693 19990615

US6576678

B1 20030610 DW2003-40 B01F-003/08 FD: Based on

WO9967016 AP: 1999WO-EP04123 19990615; 2001US-0719929 20010209

EP1096993 B1 20040317 DW2004-21 B01F-017/00 Ger FD: Based on
WO9967016 AP: 1999EP-0929215 19990615; 1999WO-EP04123 19990615 DSR:
DE ES FR IT

DE59908896 G 20040422 DW2004-28 B01F-017/00 FD: Based on EP1096993;
Based on WO9967016 AP: 1999DE-5008896 19990615; 1999EP-0929215
19990615; 1999WO-EP04123 19990615

Priority n° : 1998DE-1028081 19980624

Covered countries : 21

Publications count : 8

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG
Inventor(s) : ANSMANN A; BRUENING S;
STRAUSS G

• Accession codes :

Accession N° : 2000-206701 [19]
Sec. Acc. n° CPI : C2000-063997

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-H01B A12-V01 A12-V04 D08-
B E05-B01 E05-B03 E07-A02 E10-C04E E10-E04G E10-
E04K E10-G02G1

Derwent Classes : A96 D21 E19

Compound Numbers : RA0M1F-K RA0M1F-M R12505-
K R12505-M R01432-K R01432-M 0013-02505-K 0013-
02505-M 0013-02504-K 0013-02504-M 0013-02503-K
0013-02503-M 0013-02502-K 0013-02502-M 0013-02501-
K 0013-02501-M

• Update codes :

Basic update code :2000-19

Equiv. update code :2000-19; 2000-39;
2001-28; 2002-43; 2003-40; 2004-21;
2004-28

Others :

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Components: Component (a) is a polyglycerol poly-12-hydroxystearate. Component (b) is either:

(i) a sorbitan ester of formula (I):

R1-R4 = H or 6-22C (un)saturated linear or branched acyl, at least one being acyl;

(ii) an oligoglycerol ester of a fatty acid containing 6-22 carbon atoms; or (iii) a partial glyceride of formula (II):

CH2O(CH2CH2O)mCOR5 CHO(CH2CH2O)nR6 (II) CH2O(CH2CH2O))pR7

R5CO = 6-22C (un)saturated linear or branched acyl;

R6, R7 = H or R5CO, at least one being H;

m+n+p = 0-100

Component (c) is a citrate ester of formula (III):

R8-R10 = H, alkyl, alkenyl or residues of 2-12C polyols containing 2-12 OH groups, at least one being other than H.

Component (d) is beeswax, lanolin or molten wax.

POLYMERS - Preferred Component: Component (a) is preferably a polyglycerol poly-12-hydroxystearate. Component (b) can be an oligoglycerol ester of a fatty acid containing 6-22 carbon atoms.

Keyword Index Terms

[1] 107452-1-0-0-CL; 101244-0-0-0-CL; 3947-0-0-0-CL; 0013-02505-CL; 0013-02504-CL; 0013-02503-CL; 0013-02502-CL; 0013-02501-CL

UE4

2001-05; 2002-07; 2003-06; 2004-03; 2004-04

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01F 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67016 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04123 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 1999 (15.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 28 081.5 24. Juni 1998 (24.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜNING, Stefan [DE/DE]; Benrather Schloßallee 14, D-40597 Düsseldorf (DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). STRAUSS, Gabriele [DE/DE]; Wiedfeld 2, D-40589 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: W/O EMULSION BASES (54) Bezeichnung: W/O-EMULSIONSGRUNDLAGEN (57) Abstract <p>W/O emulsion bases contain (a) polyolpoly-12-polyhydroxystearates, (b) polyolesters; (c) citric acid esters; (d) wax bodies and (e) metal soaps. These emulsion bases are characterised in that they make it possible to produce stable creams and lotions, whatever the polarity of the oil bodies with which they are combined.</p> (57) Zusammenfassung <p>Vorgeschlagen werden W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend (a) Polyolpoly-12-polyhydroxystearate, (b) Polyolester, (c) Citronensäureester, (d) Wachskörper und (e) Metallseifen. Die Emulsionsgrundlagen zeichnen sich dadurch aus, daß sie die Herstellung sowohl von stabilen Cremes als auch Lotionen unabhängig von der Polarität der damit kombinierten Ölkörper ermöglichen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

W/O-Emulsionsgrundlagen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Zubereitungen und betrifft W/O-Emulsionsgrundlagen mit universeller Anwendungsbreite.

Stand der Technik

Kosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Cremes und Lotionen, stellen physikochemisch betrachtet Emulsionen dar, wobei man zwischen Wasser-in-Öl (W/O)- und Öl-in-Wasser (O/W)-Typen unterscheidet. Im Markt besteht ein besonderes Interesse an W/O-Emulsionen, die in ihrer Viskosität sehr unterschiedlich sein können und von festen Cremes über Softcremes bis hin zu dünnflüssigen Lotionen reichen. Bei der Herstellung dieser Zubereitungen steht dem Kosmetikchemiker eine schier unübersehbare Zahl geeigneter Ölkomponenten, Emulgatoren sowie Hilfs- und Zusatzstoffe zur Verfügung, die er in solcher Weise kombinieren muß, daß ein Produkt des gewünschten Anwendungsspektrums resultiert. Dies ist eine mitunter sehr aufwendige Tätigkeit, insbesondere dann, wenn es darum geht, Produkte mit einer definierten Viskosität herzustellen, die diese auch bei Temperaturlagerung über einen möglichst langen Zeitraum beibehalten, ohne dünnflüssig zu werden, zu vergelen oder zu separieren. Eine weitere wichtige Anforderung besteht bei der Formulierung von W/O-Emulsionen darin, die sensorischen Eigenschaften der Emulsionen im Sinne des Anwenders einzustellen. Hierbei gilt es insbesondere, Ölkomponenten unterschiedlicher Polarität und Spreitung so miteinander zu kombinieren, daß eine sogenannte „Spreitkaskade“ entsteht [vgl. U. Zeidler in **Fette, Seifen, Anstrichmitt.** 87, 403 (1985) und S. Wallat et al. in **Parf. Kosm.** 75, 768 (1994)]. Wegen der unterschiedlichen Polarität der Öle ist deren gemeinsame stabile Einarbeitung jedoch oft schwierig.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, Mischungen zur Verfügung zu stellen, die im Sinne eines möglichst einfachen Baukastens die Herstellung von lagerstabilen W/O-Emulsionen unterschiedlicher Viskosität erlaubt und gleichzeitig auch die Einarbeitung unterschiedlich polarer Öle gestattet.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend

- (a) Polyolpoly-12-polyhydroxystearate,
- (b) Polyolester,
- (c) Citronensäureester,
- (d) Wachskörper und
- (e) Metallseifen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen der Komponenten (a) bis (e) unabhängig von der Polarität der damit kombinierten Ölkörper zu W/O-Emulsionen führen, die viskositäts- und lagerstabil sind. Werden die Komponenten (a) und (b+c+d+e) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 30 : 70 oder 40 : 60 bis 60 : 40 abgemischt, können in Abhängigkeit des Gewichtsverhältnisses von wäßriger zu ölgiger Phase sowohl Cremes als auch Lotionen erhalten werden.

Polyolpoly-12-hydroxystearate

Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten, die als Komponente (a) eingesetzt werden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter der Marke Dehymuls® PGPH vertrieben werden. In diesem Zusammenhang sei auf die internationale Patentanmeldung **WO 95/34528** (Henkel) verwiesen. Die Polyolkomponente der Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- (a) Glycerin und Polyglycerin;
- (b) Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- (c) Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- (d) Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- (e) Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- (f) Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- (g) Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

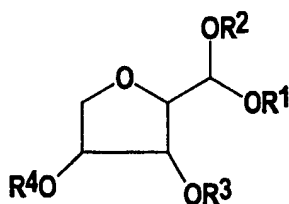
Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere

Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerin	: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine	: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine	: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
Tetraglycerine	: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine	: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine	: ad 100 Gew.-%.

Sorbitanester

Als Gruppe geeigneter Polyolester, die die Komponente (b) bilden, kommen Sorbitanester in Frage, die Umsetzungsprodukte des Sorbitans mit Fettsäuren darstellen und der allgemeinen Formel (I) folgen,



(I)

in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte und/oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für einen Acylrest steht. Typische Beispiele sind Sorbitanester, die sich von den folgenden Fettsäuren ableiten: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Bevorzugt sind Sorbitanester auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Laurinsäure, Kokosfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Ölsäure. Da das Sorbitan über vier primäre Hydroxylgruppen verfügt, die grundsätzlich alle der Veresterung zugänglich sind, stellen die Sorbitanester in der Regel Gemische von Mono-, Di- und Triestern dar; Vollester sind hingegen nur in geringen Mengen vorhanden. Bevorzugt sind sogenannte Sesquiester, d.h. Sorbitanester, die im Mittel 1,5 Estergruppen enthalten.

Oligoglycerinester

Als weitere Gruppe geeigneter Polyolester kommen Oligoglycerinester in Frage, welche durch Kondensation von technischen Oligoglycerinen mit Fettsäuren mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen zugänglich sind. Die Oligoglycerinkomponente kann dabei einen Eigenkondensationsgrad von 2 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 aufweisen. Besonders vorteilhaft sind Ester, die sich von technischen Diglycerinen oder Triglycerinen ableiten und mit 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5 Mol – bezogen auf freie Hydroxylgruppen – linearer oder verzweigter Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen kondensiert werden. Typische Beispiele sind Oligoglycerinester auf Basis von technischen Di-/Triglyceringemischen mit Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind Oligoglycerinester auf Basis von Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure sowie deren Gemischen.

Partialglyceride

Partialglyceride, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische, die ebenfalls als Polyolester in Betracht kommen, können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R^5CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für R^5CO oder OH und die Summe $(m+n+p)$ für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^6 und R^7 OH bedeutet. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden technische Laurinsäureglyceride, Palmitinsäureglyceride, Stearinsäureglyceride, Isostearinsäure-

glyceride, Ölsäureglyceride, Behensäureglyceride und/oder Erucasäureglyceride eingesetzt, welche einen Monoglyceridanteil im Bereich von 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% aufweisen.

Citronensäureester

Citronensäureester, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Frage kommen, folgen der Formel (III),



in der R⁸, R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 12 vorzugsweise 3 bis 8 Hydroxylgruppen steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R⁸ bis R¹⁰ von Wasserstoff verschieden ist. Typische Beispiele sind Citronensäureester, die sich von folgenden primären Alkoholen ableiten können: Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestem auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Stearyl-, Cetearyl- oder Talgfettalkohol. Des weiteren kommen als Alkoholkomponenten auch Polyole in Frage als da sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10, wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethyloethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;

- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Da die Citronensäure drei Carboxylgruppen besitzt, die alle der Veresterung zugänglich sind, kann es sich bei den Citronensäureestern um Mono-, Di- oder Tricitate sowie deren Gemische handeln. Werden als Alkohole Polyole eingesetzt, wie beispielsweise Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, können auch verbrückte Komplexester entstehen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Citronensäureester eingesetzt, die durch gemeinsame Kondensation von Citronensäure mit Alkoholen (z.B. Kokosfettalkohol und Stearylalkohol) und Polyolen (z.B. TMP oder Pentaerythrit) erhalten werden [vgl. Deutsche Patentschrift **DE-PS 1165574** (Dehydag)].

Wachskörper

Unter Wachskörpern sind im Sinne der Erfindung vorzugsweise solche Stoffe zu verstehen, die

- bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, aber nicht glasartig sind,
- oberhalb von 40°C ohne Zersetzung schmelzen sowie
- schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos sind und dabei keine Fäden ziehen.

Typische Beispiele für geeignete Wachskörper sind natürliche pflanzliche oder tierische Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin, Bürzelfett, Mineralwachse, wie z.B. Ceresin oder Ozokerit, petrochemische Wachse, wie etwa Petrolatum, Paraffin- und Mikrowachse. Weiterhin in Frage kommen auch synthetische Hartwachse, wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse. Vorzugsweise werden Bienenwachs, Lanolin oder Montanwachs eingesetzt.

Metallseifen

Metallseifen, die als stabilisierende Komponente (e) enthalten sind, folgen vorzugsweise der Formel (IV),



(IV)

in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Magnesium, Aluminium oder Zink und n für eine Zahl entsprechend der Wertigkeit von X steht. Typische Beispiele sind die entsprechenden Magnesium-Aluminium- und/oder Zinksalze der folgenden Carbonsäuren: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Vorzugsweise werden Magnesiumstearat, Aluminiumstearat oder Zinkstearat eingesetzt.

W/O-Emulsionsgrundlagen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Emulsionsgrundlagen eingesetzt, die die Komponenten (a) bis (e) in den folgenden Mengenverhältnissen enthalten:

- (a) 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 und insbesondere 35 bis 50 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,
- (b) 2 bis 35, vorzugsweise 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% Sorbitanester, Oligoglycerinester und/oder Partialglyceride,
- (c) 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Citronensäureester,
- (d) 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% Wachskörper und
- (e) 0,5 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Metallseifen,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Emulsionsgrundlagen können zur Herstellung einer Vielzahl kosmetischer oder pharmazeutischer Zubereitungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Cremes, Lotionen, Salben und dergleichen, wobei deren Einsatzmenge üblicherweise im Bereich von 2 bis 25 und vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - liegt. Die Emulsionsgrundlagen, vorzugsweise aber die Endformulierungen, können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen,

biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkyl-ether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Co-Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;

- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{8/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 1165574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE-PS 2024051** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine

quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethyl-cellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR-A 2252840** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, un- vernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol,

Panthenol, AH-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in **Cosm.Toil.** 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP-B1 0693471** beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP-A1 0818450** beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP-B1 0694521** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate.

vate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Camosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethyloethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyacetone.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische

Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

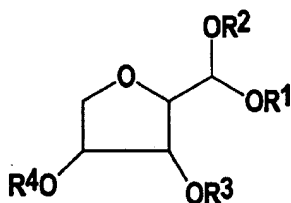
Auf Basis der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsgrundlagen wurden die folgenden 7 Zubereitungen hergestellt: (1,6,7) Sonnenschutzlotionen, (2) Feuchtigkeitscreme, (3) Pflege lotion, (4) Pflegecreme, (5) Softcreme. Die Viskosität der Mittel wurde nach der Brookfield-Methode in einem RVF-Viskosimeter [23°C, Spindel 5, 10 Upm (Bsp. 1,3,6,7) bzw. Spindel TE mit Heliopath (Bsp.2,4,5)] sofort sowie nach Lagerung über 1 bis 2 Wochen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Viskosität von W/O-Emulsionen

Zusammensetzung / Viskosität	1	2	3	4	5	6	7
Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate	3,0	3,0	3,0	1,0	2,0	3,0	3,0
Sorbitan Sesquioleate	0,7	0,7	0,7	2,8	2,8	-	-
Polyglyceryl-3 Disostearate	-	-	-	-	-	0,7	-
Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	0,5
Dicocoyl Pentaerythrityl Distearyl Citrate	0,3	0,3	0,3	1,2	1,2	0,3	0,3
Beeswax	0,5	0,5	0,5	2,0	2,0	-	-
Hydrogenated Castor Oil	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Aluminium Stearate	0,5	0,5	0,5	2,0	2,0	0,5	0,5
Capric Caprylic Glycerides	6,0	-	-	-	-	6,0	6,0
Cocoglycerides	-	3,0	4,0	3,0	3,0	-	-
Almond Oil	-	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-
Petrolatum	-	-	-	-	-	10,0	10,0
Octyldodecanol	6,0	-	5,0	-	-	-	-
Dicaprylyl Ether	-	2,0	-	3,0	2,0	-	-
cyclomethicone	-	-	-	-	-	5,0	5,0
Octyl Stearate	-	9,0	8,0	10,0	9,0	-	-
Cetearyl Isononanoate	5,1	-	-	-	-	5,1	5,1
Tocopheryl Acetate	1,0	-	-	1,0	-	1,0	1,0
Isoamyl p-Methoxycinnamate	7,0	-	-	-	-	7,0	7,0
Zinc Oxide	6,0	-	-	-	-	6,0	6,0
Chitosan (1 Gew.-%ig)	-	-	-	5,0	-	-	-
Magnesium Sulfate-7 Hydrate	-	1,0	1,0	1,0	-	-	-
Sorbit (70 Gew.-%ig)	-	3,0	-	-	-	-	-
Glycerol (86 Gew.-%ig)	-	3,0	5,0	3,0	5,0	-	-
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100						
Viskosität [Pas]							
- nach 1 d	10,0	62,5	11,2	137,5	62,5	10,0	10,1
- nach 1 w	11,2	62,5	11,2	150,0	63,5	11,2	11,3
- nach 2 w	11,5	62,5	12,0	150,0	64,0	11,5	11,5

Patentansprüche

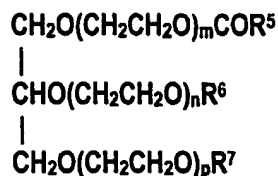
1. W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend
 - (a) Polyolpoly-12-polyhydroxystearate,
 - (b) Polyolester,
 - (c) Citronensäureester,
 - (d) Wachskörper und
 - (e) Metallseifen.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate enthalten.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Sorbitanester enthalten, die der Formel (I) folgen,



(I)

in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gesättigte und/oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ für einen Acylrest steht.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Oligoglycerinester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten.
5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Partialglyceride der Formel (II) enthalten



(II)

in der R⁵CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für R⁵CO oder OH und die Summe (m+n+p) für 0 oder Zahlen von 1 bis 100 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R⁶ und R⁷ OH bedeutet.

6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) Citronensäureester der Formel (III) enthalten,



in der R⁸, R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R⁸ bis R¹⁰ von Wasserstoff verschieden ist.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (d) Bienenwachs, Lanolin und/oder Montanwachs enthalten.
8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- (a) 5 bis 95 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,
 - (b) 2 bis 35 Gew.-% Sorbitanester, Oligoglycerinester und/oder Partialglyceride,
 - (c) 1 bis 40 Gew.-% Citronensäureester,
 - (d) 1 bis 25 Gew.-% Wachskörper und
 - (e) 0,5 bis 25 Gew.-% Metallseifen,

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 99/04123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 09 301 A (HENKEL KG) 19 September 1996 (1996-09-19) claims 1-9 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

Information on patent family members

PU 99/04123

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

/EP 99/04123

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 09 301 A (HENKEL KG) 19. September 1996 (1996-09-19) Ansprüche 1-9 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP99/04123

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19509301 A	19-09-1996	WO 9628245 A	19-09-1996